

PAT-NO: JP408134331A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08134331 A

TITLE: PHOTO-SETTING RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE SOLDER
RESIST INK

PUBN-DATE: May 28, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITAZAWA, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

APPL-NO: JP06273545

APPL-DATE: November 8, 1994

INT-CL (IPC): C08L063/10, C08G059/17, C08G059/18, C09D163/10, H05K003/28

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a photo-setting resin composition, containing a specific rubber-modified epoxy vinyl ester resin, a diluent, a photopolymerization initiator and an epoxy resin, useful as a flexible solder resist ink and capable of providing a resist pattern excellent in flexibility, adhesion and solder resistance.

CONSTITUTION: This composition consists essentially of (A) an acid-pendant type rubber-modified epoxy vinyl ester resin prepared by reacting (i) hydroxyl groups of a rubber-modified epoxy vinyl ester resin with (ii) a polybasic acid anhydride (preferably tetrahydrophthalic anhydride, etc.), (B) a diluent (preferably a combination of a glycol derivative such as cellosolve with a

petroleum-based solvent, etc.), (C) a photopolymerization initiator (preferably acetophenones) and (D) an epoxy resin (preferably having $\geq 50^{\circ}\text{C}$ melting point). Furthermore, the component (i) is preferably obtained by reacting an epoxy resin with a rubber-like polymer containing carboxyl groups and an ethylenically unsaturated monobasic acid. For example, a polybutadiene-acrylic acid copolymer, etc., are cited as the rubber-like polymer.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134331

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/10	N J W			
C 0 8 G 59/17	N H G			
59/18	N L E			
C 0 9 D 163/10	P K S			
H 0 5 K 3/28		D		

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-273545

(22)出願日 平成6年(1994)11月8日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 北沢 清一

千葉県市原市西広474-2

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキ

(57)【要約】

【構成】 (A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム質重合体とアクリル酸とを反応して得られるゴム変性エポキシビニルエステルにテトラヒドロ無水マレイン酸を反応して得られる酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂、(B)希釈剤、(C)光重合開始剤および(D)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を必須成分とする。

【効果】 可撓性および耐熱性に優れ、特に可撓性ソルダーレジストインキとして可撓性や密着性、更に半田耐熱性良好。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応させた構造を有する酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、および、(D) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、エポキシ樹脂にカルボキシル基含有ゴム状重合体とエチレン性不飽和一塩基酸とを反応させた構造を有するものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、カルボキシル基含有ゴム状重合体に基づくゴム状重合体エステル構造部位を、該エポキシビニルエステル樹脂(A)中、3~60重量%の割合で含有するものである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、30~140mg KOH/gの酸価を有するものである請求項1、2又は3記載の組成物。

【請求項5】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量当たり、カルボキシル基含有ゴム状重合体中に存在するカルボキシル基とエチレン性不飽和一塩基酸のカルボキシル基との合計が0.8~1.1当量となる割合で反応したものである請求項4記載の組成物。

【請求項6】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基1モルに対して、多塩基酸無水物中の無水酸基が0.3~1.0モルとなる割合で用いて反応させた構造を有するものである請求項5記載の組成物。

【請求項7】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂にカルボキシル基含有カルボキシル基を1分子あたり1~5個有するゴム状重合体とエチレン性不飽和一塩基酸とを反応させた構造を有するものである請求項1~6の何れか1つに記載の組成物。

【請求項8】 (A) ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応させた構造を有する酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、および、(D) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とする可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項9】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、エポキシ樹脂にカルボキシル基含有ゴム状重合体とエチレン性不飽和一塩基酸とを反応させた構造を有するものである請求項8記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項10】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、カルボキシル基含有ゴム状重

合体に基づくゴム状重合体エステル構造部位を、該エポキシビニルエステル樹脂(A)中、3~60重量%の割合で含有するものである請求項8又は9記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項11】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、30~140mg KOH/gの酸価を有するものである請求項8、9又は10記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項12】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量当たり、カルボキシル基含有ゴム状重合体中に存在するカルボキシル基とエチレン性不飽和一塩基酸のカルボキシル基との合計が0.8~1.1当量となる割合で反応したものである請求項11記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項13】 酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)が、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基1モルに対して、多塩基酸無水物中の無水酸基が0.3~1.0モルとなる割合で用いて反応させた構造を有するものである請求項12記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【請求項14】 ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂にカルボキシル基を平均1~5個有するゴム状重合体とエチレン性不飽和一塩基酸とを反応させた構造を有するものである請求項8~13の何れか1つに記載の可撓性ソルダーレジストインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキ用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、プリント配線板のオーバーコート、アンダーコート、絶縁コートなどの永久保護膜、ソルダーレジストインキ等に適用できる光硬化性樹脂組成物、及び、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板の製造に適した希アルカリ溶液で現像可能なソルダーレジストインキに関する。

【0002】

【従来の技術】最近のプリント配線板の進歩はめざましく、特に表面実装技術の向上によりプリント配線板の高集積化は加速度的に進んでおり、さらに高密度、高信頼性に加え、量産性や経済性を兼ね備えたレジストパターン形成方法が求められている。このため、ソルダーレジストインキの高密度化に対する要求も一層厳しく、従来用いられてきたスクリーン印刷によるプリント配線板のレジストパターン形成法では解像度が低く、この要求に対応できなくなってきた。そのため解像度の高い写真法を利用した写真現像に使用できる、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキが使用されるようになってきている。

【0003】また、近年フレキシブルプリント配線板が

広く用いられており、その結果、フレキシブルプリント配線板に適用し得るような可撓性を有しており、かつ、解像度の高い写真現像に使用できる、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキの要求が高まっている。この様な用途に適用し得る、可撓性を有し、かつ、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキとしては、従来より例えばビスフェノール型エポキシ樹脂にアクリル酸を反応せしめ、ついで該反応によって生ずる水酸基に酸無水物を反応させて得られる酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂を主剤として用い、これに希釈剤、光重合開始剤、エポキシ樹脂を配合したものが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のビスフェノール型エポキシ樹脂から誘導される酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂を主剤として用いたソルダーレジストインキは、その硬化物自体の可撓性は有するものの、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性が悪く、その結果プリント配線板自体の可撓性も未だ充分なものでなく、更に硬化物の耐熱性に劣って、プリント配線板にした場合の半田耐熱性にも劣るという課題を有するものであった。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、可撓性や耐熱性に著しく優れ、特にフレキシブルプリント配線板用途において基板フィルムとの密着性に極めて良好で、優れた可撓性及び半田耐熱性を兼備したフレキシブルプリント配線板とし得る、光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂を使用し、これに希釈剤、光重合開始剤およびエポキシ樹脂等を配合することにより、可撓性、密着性、半田耐熱性を改善できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、(A) ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応させた構造を有する酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、および、(D) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とする光硬化性樹脂組成物、および、

【0008】(A) ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応させた構造を有する酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂、(B) 希釈剤、(C) 光重合開始剤、および、(D) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とする可撓性ソルダーレジストインキに関する。

【0009】本発明で用いる酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)は、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応さ

せた構造を有するものであればよく、特に限定されるものではないが、その酸価が30~140mg KOH/gの範囲のものが好ましく、なかでもアルカリ水溶液に対する溶解性が良好で現像性に優れ、レジスト塗膜の特性にも優れる点で酸価が40~120mg KOH/gの範囲のものが特に好ましい。

【0010】上記酸価範囲の酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)を得るには、上述した通り、例えばゴム変性エポキシビニルエステル樹脂と多塩基酸無水物とを反応して得られるが、それらの反応割合は特に限定されず、通常、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂中の水酸基1モルに対し、多塩基酸無水物中の酸無水物基の数が0.3~1.0モルとなる割合が挙げられる。

【0011】なかでも、アルカリ水溶液に対する溶解性が良好で現像性に優れ、レジスト塗膜の特性にも優れる点からゴム変性エポキシビニルエステル樹脂中の水酸基1モルに対し、多塩基酸無水物(d)中の酸無水物基の数が0.5~0.8モルとなる割合で両者を反応させることが好ましい。

【0012】ここで、ゴム変性エポキシビニルエステルとは、エポキシ樹脂、カルボキシル基含有ゴム状重合体およびエチレン性不飽和一塩基酸を反応させた構造のものであり、この樹脂構造中には、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム状重合体及びエチレン性不飽和一塩基酸との反応によって生成するエステル結合が存在しているものである。本発明においては、これらのエステル結合の内、カルボキシル基含有ゴム状重合体に基づくエステル構造部位(ゴム状重合体部分を含む)の含有率が、酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)中、3~60重量%となる範囲で含有することが、可撓性や密着性、耐熱性、電気特性などに優れる樹脂が得られる点で好ましい。

【0013】また、このゴム変性エポキシビニルエステルを製造するにあたっては、エポキシ樹脂、カルボキシル基含有ゴム状重合体およびエチレン性不飽和一塩基酸の各成分は同時に反応させてもよいし、また、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム状重合体とを反応させた後、エチレン性不飽和一塩基酸を反応させてもよい。

【0014】この際、エポキシ樹脂と、カルボキシル基含有ゴム状重合体およびエチレン性不飽和一塩基酸との反応比率は、特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量当たり、カルボキシル基含有ゴム状重合体とエチレン性不飽和一塩基酸の総カルボキシル基が0.8~1.1当量となる範囲であることがゴム状重合体エステル構造部位の含有率を、エポキシビニルエステル樹脂(A)中3~60重量%に調製し易い点から好ましく、なかでも光硬化性及び貯蔵安定性に優れる樹脂が得られる点で0.9~1.0モルとなる範囲が好ましい。

5

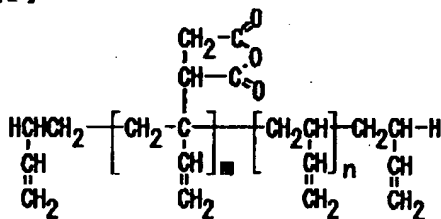
【0015】ここで用いるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノール、N，N-ジグリシジリアニリンなどのグリシジリアミン類；1，3-ジグリシジル-5，5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジリソシアメレート等の複素環式エポキシ樹脂などが挙げられ、なかでも可撓性や半田耐熱性などの諸特性のバランスに優れる点でビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0016】また、カルボキシル基含有ゴム状重合体としては、その構造は特に限定されるものではないが、例えば、ポリブタジエン-アクリル酸共重合体等のエチレン性不飽和一塩基酸と共役ジエン系ビニルモノマーとの共重合体；ポリブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体等のエチレン性不飽和一塩基酸と共役ジエン系ビニルモノマーとその他のビニルモノマーとの共重合体；下記構造式1又は構造式2に代表されるマレイン化ポリブタジエン等のカルボン酸懸垂型共役ジエン系ビニル重合体；以上の分子側鎖にカルボキシル基を懸垂するゴム状重合体、或いは、直鎖状重合体の分子両末端にカルボキシル基を有するゴム状重合体が挙げられる。

【0017】構造式1

【0018】

【化1】



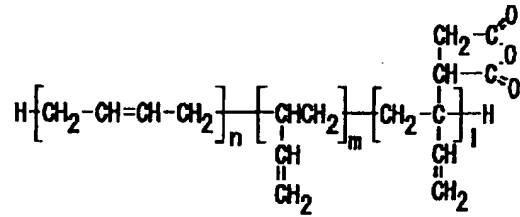
【0019】（ここで、nおよびmは平均の繰返し単位数を示し、それぞれ1以上の整数である。）

6

【0020】構造式2

【0021】

【化2】



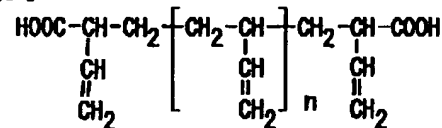
（ここで、n、mおよび1は平均の繰返し単位数を示し、それぞれ1以上の整数である。）

【0022】ここで、後者の直鎖状重合体の分子両末端にカルボキシル基を有するゴム状重合体としては、例えば、下記構造式3に代表されるポリブタジエンジカルボン酸等の分子両末端にカルボキシル基を有するジエン系ビニル重合体；下記構造式4に代表されるブタジエン-アクリロニトリル共重合体の分子両末端にカルボキシル基を有する重合体等のエチレン性不飽和一塩基酸と共役ジエン系ビニルモノマーとの共重合体であって分子両末端にカルボキシル基を有する重合体；下記構造式5に代表されるポリブタジエングリコールと無水マレイン酸との共重合体等の共役ジエン系ビニルモノマーと酸無水物とのハーフエステル等が挙げられる。

【0023】構造式3

【0024】

【化3】

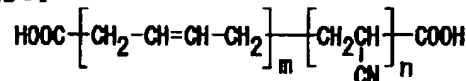


【0025】（ここで、nは平均の繰返し単位数を示し、1以上の整数である。）

【0026】構造式4

【0027】

【化4】



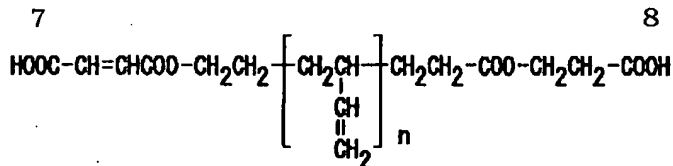
【0028】（ここで、nおよびmは平均の繰返し単位数を示し、それぞれ1以上の整数である。）

【0029】構造式5

【0030】

【化5】

40



【0031】(ここで、nは平均の繰返し単位数を示し、1以上の整数である。)

【0032】また、上記カルボキシル基含有ゴム状重合体に用いられる共役ジエン系ビニルモノマーとしては既述の例示重合体で用いられるブタジエンのみでなく、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどを用いてもよい。また、共役ジエン系ビニルモノマーと共重合することができる、エチレン性不飽和一塩基酸としては、上記例示重合体として挙げたものに限定されず、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマー、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、モノ(2-エチルヘキシル)マレート、ソルビン酸などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。また、その他のビニルモノマーとしては、上記例示化合物に限定されるものでなく、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン等を用いることができる。

【0033】また、得られるゴム状重合体中のカルボキシル基の数は特に限定されるものではないが、1分子カルボキシル基の数は分子中に1~5個、より好ましくは1.5~3個の範囲にある事が望ましい。

【0034】また、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の製造において、エポキシ樹脂との反応に使用されるエチレン性不飽和一塩基酸としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマー、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、モノ(2-エチルヘキシル)マレート、ソルビン酸などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0035】以上詳述した各成分を反応して得られるゴム変性エポキシビニルエステルとしては、特にその構造が特定されるものではないが、種々の構造のものが混在した状態で使用し得るものであるが、例えば、複数のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有ゴム状重合体のカルボキシル基に複数のエポキシ基を持つエポキシ樹脂が反応したエポキシ樹脂のゴム状重合体エステルを形成し、この化合物中の残存するエポキシ基にエチレン性不飽和一塩基酸が反応した構造のものが挙げられる。更に具体的には、例えば、カルボキシル基含有ゴム状重合体として、直鎖状重合体の分子両末端にカルボキシル基を有するゴム状重合体を用い、かつ、エポキシ樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合には、当該ゴム状重合体の両末端カルボキシル基にそれぞれビスフェノール型エポキシ樹脂が反応してエステル構造を形成し、かつ、それぞれのビスフェノール型エポキシ樹脂*50

*部分の中の未反応のまま存在するエポキシ基に(メタ)アクリル酸が反応した構造のものが挙げられる。

【0036】次に、ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂の水酸基に反応させて酸ペンダント構造部位を形成する多塩基酸無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ドデシル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3,4-ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-(4-メチル-3-ペンテニル)テトラヒドロ無水フタル酸、3-ブテン-5,6-ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸、7-メチル-3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などが挙げられるが、なかでも電食性に優れる点からテトラヒドロ無水フタル酸およびヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0037】本発明で用いる希釈剤(B)は、前記酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)に溶解し、静電塗装法やロールコーター法などの各種塗装方法に適した粘度となるようにして塗布し、ついで乾燥を行い光重合性皮膜を形成するための必須の構成要件であり、通常、有機溶剤及び光重合性ビニルモノマーが挙げられるが、その使用に際してはそれぞれ単独で使用してもよいし、また、両者を併用してもよい。

【0038】ここで用いる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤などが挙げられる。これらのなかでも作業性に優れる点からグリコール誘導体と石油系溶剤を併用することが好ましい。

【0039】また、光重合性ビニルモノマーとしては、例えば2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウ

リル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のエステル類;ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類;メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート類;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどのアルキレンポリオールポリ(メタ)アクリレート;ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ(メタ)アクリレート、ポリエチキシルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリプロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリプロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエトキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリプロポキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエトキシ化ジシクロペンタニエルジ(メタ)アクリレート、ポリプロポキシ化ジシクロペンタニエルジ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールポリ(メタ)アクリレート類;ヒドロキシヒバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレートなどのエステルタイプのポリ(メタ)アクリレート類;トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型ポリ(メタ)アクリレート類;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ト-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類;(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンなどの(メタ)アクリルアミド類;ビニルピロリドンなどが挙げられる。これらのなかでもレジスト塗膜の耐熱性に優れる点から3官能以上のアクリレートが好ましい。

【0040】なお、上記希釈剤(B)の使用量は、特に

制限されるものではないが、前記酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂(A)100重量部に対して20~300重量部、なかでも30~250重量部となる割合が好ましい。

【0041】また、前記光重合性ビニルモノマーは光重合性を促進したり、水溶性の光重合性ビニルモノマーはアルカリ水溶液への溶解性を助ける役目もするが、前記光重合性ビニルモノマーを少なくした方が、乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ、該光重合性皮膜とレジストパターンフィルムとを密着でき、レジストパターンの解像度を向上させることができ、さらに耐薬品性や電気特性なども向上するため、その使用量は前記ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)100重量部に対して50重量部以下、なかでも2~20重量部であることが好ましい。

【0042】次に、本発明で用いる光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類;アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類;メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-タシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類;チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類;ベンゾフェノン、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類及びアゾ化合物などが挙げられるが、なかでもアセトフェノン類が好ましい。

【0043】これらは単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン;2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸誘導体などの光開始助剤などと組み合わせ使用することができる。その使用量は、前記酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂(A)と希釈剤(B)の総重量100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部となる割合が好ましい。

【0044】本発明は、上述した各成分に更に硬化系成

11

分として、エポキシ樹脂(D)を用いることにより、半田耐熱性や耐金メッキ性に著しく優れたソルダーレジストインキ用樹脂組成物とすることができる。

【0045】本発明で用いるエポキシ樹脂(D)としては、前記酸ペンダント型ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂(A)において用いられたエポキシ樹脂が何れも使用できるが、なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0046】上記エポキシ樹脂(D)の使用量の好適な範囲は、通常、前記酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂(A)中のカルボキシル基1個当たり、該エポキシ樹脂(D)のエポキシ基が0.2~3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の電気特性に優れる点から1.0~1.5当量となる割合が好ましい。

【0047】また、上記エポキシ樹脂(D)と前記酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂(A)中のカルボキシル基との反応を促進するためにイミダゾールや3級アミン、3級アミン塩などのエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることもできる。

【0048】さらに、本発明では前記した酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、および、エポキシ樹脂(D)に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えばタルク、硫酸バリウム、シリカ、クレーなどの充填剤；アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤；シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などをソルダーレジストインキの諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0049】この様にして得られる本発明の光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキは、プリ*

(配合)

主剤

樹脂溶液(A-1)	50部
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
ブチルセロソルブ	15部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0054】

硬化剤

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

「エピクロンN-673」(大日本インキ化学工業(株)製)

	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

【0055】次に、この主剤と硬化剤を混合した後、こ※50※の混合物を予め回路の形成されたフレキシブルプリント

12

*ント配線板上にスクリーン印刷法や、静電塗装法、ロールコーター法、カーテンコーター法などにより塗布し、乾燥して得た光重合性皮膜に紫外線などの活性エネルギー線を照射後、希アルカリ水溶液で未露光部分を除去することによりレジストパターンを形成、さらに熱によりポストキュアすることにより目的とするレジスト皮膜とすることができる。

【0050】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、これはあくまで一態様でしかなく、本発明はこれらに限定されるものではない。また例中の部及び%はすべて重量基準である。

【0051】実施例1

エポキシ当量が188のビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピクロン850」〔大日本インキ化学工業(株)製〕188部と分子量が3500、結合アクリロニトリル27重量%、カルボキシル基1.9個/分子のHYCAR CTBN1300X13〔B. F. Goodrich Chemical社製〕320部、アクリル酸57部(エポキシ基の数:総カルボキシル基の数=1:1)とを反応させて得られたゴム変性エポキシビニルエステル樹脂565部と、テトラヒドロ無水フタル酸91部(水酸基の数:酸無水物基の数=1:0.6)とを、ブチルカルビトールアセテート281部中で反応させ、酸価が51mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液(A-1)を得た。

【0052】この樹脂溶液(A-1)と共に、光重合開始剤、有機溶剤および充填材とを下記の通り配合し、3本ロールミルを用いて混練して、主剤を調製した。次いで、エポキシ樹脂と有機溶剤及び重点剤を下記配合に従って配合し、3本ロールミルを用いて混練りして、硬化剤を調整した。

【0053】

13

配線板(カプトン25 μ m/銅箔35 μ m、線幅500 μ m、線間500 μ m)上に15~25 μ mの厚みになるようにスクリーン印刷法により全面に塗布し、80℃で20分間乾燥させた後、レジストパターンフィルムを塗布面に密着させ、オーク製作所製メタルハライドランプ露光装置を用いて60秒間露光し、次に液温30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて60秒間現像を行い、その後熱風乾燥器を用い150℃で30分間加熱処理してレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0056】次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0057】実施例2

エポキシ当量が260のビスフェノールA型エポキシ樹*

(配合)

主剤

樹脂溶液(A-2)	50部
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
セロソルブアセテート	10部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	5部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0060】

硬化剤

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

「エビクロンN-680」(大日本インキ化学工業(株)製)

	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0061】実施例3

エポキシ当量が475のビスフェノールA型エポキシ樹脂「エビクロン1050」[大日本インキ化学工業(株)製]475部とHYCAR CTBN1300X13の80部、アクリル酸65部(エポキシ基の数:総カルボキシル基の数=1:0.95)とを反応させて得られるゴム変性エポキシビニルエステル樹脂620部と、テトラヒドロ無水フタル酸137部(水酸基の数:※40

(配合)

主剤

樹脂溶液(A-3)	50部
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
ブチルセロソルブ	12部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0064】

硬化剤

14

* 脂「エビクロン860」[大日本インキ化学工業(株)製]260部とHYCAR CTBN1300X13の20部、アクリル酸71部(エポキシ基の数:総カルボキシル基の数=1:1)とを反応させて得られるゴム変性エポキシビニルエステル樹脂351部と、ヘキサヒドロ無水フタル酸62部(水酸基の数:酸無水物基の数=1:0.4)とを、ブチルカルビトールアセテート177部中で反応させて、酸価が54mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液(A-2)を得た。

10 【0058】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、本発明のソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0059】

※酸無水物基の数=1:0.9)とを、ブチルカルビトールアセテート324部中で反応させて、酸価が67mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液(A-3)を得た。

【0062】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、本発明のソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0063】

15

「エビクロンN-680」

ブチルセロソルブ

硫酸バリウム

硬化剤合計

16

15部

5部

10部

30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0065】実施例4

エポキシ当量が180のフェノールノボラック型エポキシ樹脂「エビクロンN-738」〔大日本インキ化学工業(株)製〕180部とHYCAR CTBN1300 X13の80部、アクリル酸65部(エポキシ基の数:カルボキシル基の数=1:0.95)とを反応させて得られるゴム変性エポキシビニルエステル樹脂325部 *

(配合)

主剤

樹脂溶液(A-4)

50部

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン

5部

ブチルセロソルブ

15部

硫酸バリウム

30部

主剤合計

100部

硬化剤

「エビクロンN-680」

15部

ブチルセロソルブ

5部

硫酸バリウム

10部

硬化剤合計

30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0067】実施例5

「エビクロンN-680」215部とHYCAR CTBN1300 X13の110部、アクリル酸63部(エポキシ基の数:総カルボキシル基の数=1:0.95)とを反応させて得られるゴム変性エポキシビニルエステル樹脂388部と、無水コハク酸70部(水酸基の数:酸無水物基の数=1:0.7)とを、ブチルカルビトール※

(配合)

主剤

樹脂溶液(A-5)

50部

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン

5部

ブチルセロソルブ

15部

硫酸バリウム

30部

主剤合計

100部

硬化剤

「エビクロンN-673」

15部

ブチルセロソルブ

5部

硫酸バリウム

10部

硬化剤合計

30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0070】実施例6

エポキシ当量が178のビスフェノールF型エポキシ樹脂★50

*と、無水コハク酸80部(水酸基の数:酸無水物基の数=1:0.8)とを、ブチルカルビトールアセテート173部中で反応させて、酸価が111mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液(A-4)を得た。

【0066】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、ソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

※ルアセテート196部中で反応させて、酸価が86mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液(A-5)を得た。

【0068】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、ソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0069】

★脂「エビクロン830」〔大日本インキ化学工業(株)製〕178部とHYCAR CTBN1300 X13の60部、アクリル酸66部(エポキシ基の数:総カルボキシル基の数=1:0.95)とを反応させて得られる

17

ゴム変性エポキシビニルエステル樹脂304部と、無水コハク酸90部（水酸基の数：酸無水物基の数=1：0.9）とを、ブチルカルビトールアセテート168部中で反応させて、酸価が128mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液（A-6）を得た。

（配合）

主剤

樹脂溶液（A-6）	50部
2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
ブチルセロソルブ	15部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0073】

硬化剤

「エビクロンN-680」	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0074】比較例1

「エビクロン850」188部とアクリル酸72部（エポキシ基の数：総カルボキシル基の数=1：1）とを反応させて得られるエポキシビニルエステル樹脂260部と、テトラヒドロ無水フタル酸91部（水酸基の数：酸無水物基の数=1：0.6）とを、ブチルカルビトール※

（配合）

主剤

樹脂溶液（A'-1）	50部
2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
ブチルセロソルブ	15部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0077】

硬化剤

「エビクロンN-680」	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0078】比較例2

「エビクロン1050」475部とアクリル酸68部（エポキシ基の数：カルボキシル基の数=1：0.95）とを反応させて得られるエポキシビニルエステル樹脂543部と、テトラヒドロ無水フタル酸137部（水酸基の数：酸無水物基の数=1：0.9）とを、カルビ★

（配合）

主剤

樹脂溶液（A'-2）	50部
------------	-----

18

*【0071】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、ソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

*【0072】

※アセテート150部中で反応させて、酸価が96mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液（A'-1）を得た。

【0075】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、本発明のソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0076】

40★トールアセテート291部中で反応させて、酸価が74mg KOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液（A'-2）を得た。

【0079】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、比較用のソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0080】

19	20
2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
石油ナフサ	15部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0081】

硬化剤	
「エピクロンN-680」	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0082】比較例3

「エピクロンN-680」215部とアクリル酸68部（エポキシ基の数：総カルボキシル基の数=1：0.95）とを反応させて得られるエポキシビニルエステル樹脂283部と、無水コハク酸70部（水酸基の数：酸無水物基の数=1：0.7）とを、ブチルカルビトールア＊

（配合）

主剤	
樹脂溶液（A'-3）	50部
2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	5部
ブチルセロソルブ	15部
硫酸バリウム	30部
主剤合計	100部

【0085】

硬化剤	
「エピクロンN-673」	15部
ブチルセロソルブ	5部
硫酸バリウム	10部
硬化剤合計	30部

次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第1表に示す。

【0086】〔評価試験方法〕

密着性：レジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を用い、JIS D-2020の試験方法に従って基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープで剥離試験を行った。

【0087】○：100の測定点中全く剥がれが認められないもの。

△：100の測定点中1～50の点で剥がれが認められたもの。

×：100の測定点中で51～100の点で剥がれが認められたもの。

【0088】可撓性：180°の外折り内折り試験（MIT試験）R=4mmφによるクラック発生までの折り※

*セテート151部中で反応させて、酸価が111mgKOH/gの樹脂分を70%含有する樹脂溶液（A'-3）を得た。

【0083】次いで、下記のごとき配合にした以外は実施例1と同様にして、ソルダーレジストインキ組成物を調製した後、更に同様にしてレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。

【0084】

※曲げ回数で判定した。

【0089】半田耐熱性：JIS C-6481の試験法に従って、レジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を260℃の半田浴に10秒間フロートさせる。これを1サイクルとし、フロートさせた後塗膜にフクレや剥がれなどの異常が発生するまでのサイクル数を測定した。

【0090】絶縁抵抗：レジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を、60℃、90%RHの雰囲気下で24Vに印加し、400時間後の絶縁抵抗値を東亜電波製SM-10E（500V印加）を用いて測定した。

【0091】

【表1】

第 1 表

	密着性	可撓性(折り 曲げ回数)	半田耐熱性 (サイクル)	絶縁抵抗 (Ω)
実施例1	○	>100	12	1×10^{13}
実施例2	○	50	10	9×10^{13}
実施例3	○	80	15	4×10^{13}
実施例4	○	70	18	5×10^{13}
実施例5	○	75	19	6×10^{13}
実施例6	○	60	14	3×10^{13}
比較例1	×	10	4	2×10^{13}
比較例2	×	20	5	3×10^{13}
比較例3	×	5	3	5×10^{13}

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、可撓性や耐熱性に著しく優れた硬化物が得られ、特に、可撓性ソルダーレジストインキとして、可撓性や密着性、半田耐熱性に優れたレジストパターンの形成ができ、なお、希アルカリ水溶液で現像可能なフレキシブルプリント配線板に適したも*

*のが得られる。

【0093】なお、本発明の光硬化性樹脂組成物は上記した特性により可撓性ソルダーレジストインキのみならず、プリント配線板のオーバーコート、アンダーコート、絶縁コートなどの永久保護膜として使用できる。